

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-287549

(43)Date of publication of application : 02.11.1993

(51)Int.Cl.

C23C 22/36

C25D 13/20

(21)Application number : 04-082509

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 03.04.1992

(72)Inventor : JO MASAHIRO  
MINO YASUTAKE  
BODA TAMOTSU(54) ZINC PHOSPHATE TREATMENT ON METALLIC SURFACE FOR CATION TYPE  
ELECTRODEPOSITION COATING

## (57)Abstract:

PURPOSE: To form a film which is suitable for cation type electrodeposition coating and has excellent coating film adhesion, corrosion resistance, and more particularly warm hot salt water resistance and scab resistance by using the same zinc phosphate treating liquid on a metallic surface simultaneously having an iron surface, zinc surface and aluminum surface without contg. nickel which is increasingly restricted in use by environmental control.

CONSTITUTION: The metallic surface having all of the iron surface, the zinc surface and the aluminum surface is brought into contact with the acidic zinc phosphate treating liquid without contg. nickel ion and contg. 0.1 to 4g/l cobalt ion, 0.1 to 3g/l manganese ion, 200 to 500mg/l film chemical formation accelerator and simple fluoride in terms of HF concn. and the complex fluoride at 0.01 to 0.5 molar ratio of the simple fluoride, by which the zinc phosphate film is formed on this metallic surface.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-287549

(43) 公開日 平成5年(1993)11月2日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 22/36				
C 2 5 D 13/20		A		

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平4-82509	(71) 出願人	000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(22) 出願日	平成4年(1992)4月3日	(72) 発明者	篠 昌博 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(72) 発明者	三野 保武 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(72) 発明者	傍田 保 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 松本 武彦

(54) 【発明の名称】 カチオン型電着塗装のための金属表面のリン酸亜鉛処理方法

## (57) 【要約】

【目的】 環境規制により使用が制限されつつあるニッケルを含有せず、鉄系表面、亜鉛系表面およびアルミニウム系表面を同時に有する金属表面に対して、同じリン酸亜鉛処理液を用いて、カチオン型電着塗装に適し、塗膜密着性、耐食性、特に耐塩水性、耐スキャッピング性に優れたリン酸亜鉛皮膜を形成する。

【構成】 ニッケルイオンを含有せず、コバルトイオン0.1～4g/l、マンガンイオン0.1～3g/l、皮膜化成促進剤、単純フッ化物をH<sub>2</sub>F濃度に換算して200～500mg/l、および、錯フッ化物を単純フッ化物に対して0.01～0.5のモル比で含む酸性リン酸亜鉛処理液に鉄系表面、亜鉛系表面およびアルミニウム系表面のすべてを有する金属表面を接触させて同金属表面にリン酸亜鉛皮膜を形成させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉄系表面、亜鉛系表面およびアルミニウム系表面を同時に有する金属表面を酸性リン酸亜鉛処理液に接触させて同金属表面にリン酸亜鉛皮膜を形成させる、カチオン型電着塗装のための金属表面のリン酸亜鉛処理方法であって、前記酸性リン酸亜鉛処理液がニッケルイオンを含有せず、コバルトイオン0.1～4g/l、マンガニオン0.1～3g/l、皮膜化成促進剤(a)、単純フッ化物をH<sub>2</sub>F濃度に換算して200～500mg/l、および、錯フッ化物を単純フッ化物に対して0.01～0.5のモル比で含むことを特徴とする、カチオン型電着塗装のための金属表面のリン酸亜鉛処理方法。

【請求項2】 酸性リン酸亜鉛処理液が亜鉛イオン0.1～2g/l、リン酸イオン5～40g/l、コバルトイオン0.1～4g/l、およびマンガニオン0.1～3g/lを含み、且つ、亜鉛イオン：コバルトイオンの重量比が、1：0.5～2である請求項1記載の方法。

【請求項3】 酸性リン酸亜鉛処理液がマグネシウムイオン0.01～3g/l、カルシウムイオン0.01～3g/l、および銅イオン0.005～0.2g/lから選ばれる1種以上を含むものである請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 酸性リン酸亜鉛処理液が硫酸イオンをコバルトイオンに対して0.1～2のモル比で含むものである請求項1から3までのいずれかに記載の方法。

【請求項5】 酸性リン酸亜鉛処理液中の単純フッ化物の濃度を、活性フッ素濃度がケイ素電極メーターの指示値で15～130  $\mu$ Aとなるように調整する請求項1から4までのいずれかに記載の方法。

【請求項6】 皮膜化成促進剤(a)が、亜硝酸イオン0.01～0.5g/l、m-ニトロベンゼンホルム酸イオン0.05～5g/l、過酸化水素0.5～10g/lから選ばれる少なくとも1種である請求項1から5までのいずれかに記載の方法。

【請求項7】 酸性リン酸亜鉛処理液が、塩素酸イオン0.05～2g/l、および、硝酸イオン0.1～15g/lから選ばれる少なくとも1種の皮膜化成促進剤(b)を含有する請求項1から6までのいずれかに記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は金属表面にリン酸亜鉛皮膜を形成させる化成処理方法に関するものであり、更に詳しくは、環境規制により近年その使用が制限されつつあるニッケルイオンを含まずに、鉄系表面、亜鉛系表面およびアルミニウム表面を同時に有する金属表面に、カチオン型電着塗装に際し、塗膜密着性および耐食性（特に耐塩塩水性およびカサブタ付の腐（スキャボレーション）の防止性（以下「耐スキャビ性」と言う））に優れたリン酸亜鉛皮膜を形成する処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 自動車ボディー、その他の自動車部品、建材、家具など各種分野で金属素材が利用されている。金属は、大気中の酸素や硫黄化合物、雨水、海水などによる腐食を防ぐため、塗装前処理として、リン酸亜鉛処理が施される。これにより形成されるリン酸亜鉛皮膜は、下地である金属表面との密着性に優れておりとともに、その上に形成される塗膜との密着性に優れている必要があり、腐食環境下でも充分な防錆力を持つことが要求される。特に自動車ボディーは、外板部の腐蝕が塩水のしみ込みや乾湿気象条件の変化を繰り返して受けるため、耐スキャビ性、より高度の耐塩塩水性などが強く望まれている。

【0003】 最近では、2種類以上の金属表面を有する金属素材に対してリン酸亜鉛処理を施す場合も増えている。たとえば、自動車ボディーには、塗装後の耐食性をさらに向上させたために、鋼材の表面に亜鉛または合金化亜鉛メッキした素材が用いられる。このように鉄系表面と亜鉛系表面を同時に有する金属表面にたいして、従来のリン酸亜鉛処理を施すと、亜鉛系表面では、鉄系表面に比べて耐腐食性及び二次密着性（老化テスト後の密着性）に劣る。

【0004】 金属表面に形成されるリン酸亜鉛皮膜はリン酸亜鉛のみからなっているのではなく、耐食性向上のために亜鉛以外にも種々の金属を含んでいる。特に、耐スキャビ性および耐塩塩水性に優れたリン酸亜鉛皮膜を得るためには、ニッケルがリン酸亜鉛皮膜の必須成分となっている。他方、ニッケルを必須成分とし酸性リン酸亜鉛処理液を用いて、2種類以上の金属表面（たとえば、鋼板と鋼板の表面に亜鉛または合金化亜鉛メッキした素材のように鉄系表面と亜鉛系表面を同時に有する金属表面）を有する金属素材に対してリン酸亜鉛処理を施すことにより、該金属表面にカチオン型電着塗装に適したリン酸亜鉛皮膜を形成する方法が提案されている。特開昭57-152472号公報に記載されたリン酸亜鉛処理方法では、亜鉛イオン0.5～1.5g/l、リン酸イオン0.5～30g/l、マンガニオン0.6～3g/l、および皮膜化成促進剤を主成分とする酸性リン酸亜鉛処理液を使用している。特公昭61-96588号公報に記載されたリン酸亜鉛処理方法では、鉄系表面と亜鉛系表面を同時に有する金属表面により一層優れた皮膜を形成させるとともに処理温度を下げる目的で亜鉛イオン0.5～1.5g/l、リン酸イオン0.5～30g/l、マンガニオン0.6～3g/l、フッ素イオン0.05g/l以上および皮膜化成促進剤を主成分とする酸性リン酸亜鉛処理液を使用している。ここに挙げた2種の処理液は、必須に応じて、マンガニオン単独使用の場合に比べて二次密着性及び耐食性を更に向上させるためニッケルイオン0.1～4g/lを含有するようになっている。

【0005】 アルミニウム材と、鉄および/または亜鉛材とを組み合わせた素材も、自動車や建材など各種分野

3

で実用されており、これらの金属表面に対して同じリン酸亜鉛処理液で化成処理することにより、密着性に優れた高耐食性皮膜を形成することが望まれている。

【0006】

【課題が解決しようとする課題】鉄系表面、亜鉛系表面およびアルミニウム表面を同時に有する金属表面にリン酸亜鉛皮膜を形成する場合が増えている。近年環境規制が強化されつつあり、耐スクラップ性、耐塩水性に優れたリン酸亜鉛皮膜を形成するために必要なニッケルの使用に制限が加えられつつある。

【0007】ところが、上記2つの公報に記載されたリン酸亜鉛処理は、ニッケルイオンを使用しないと前記性能の低いリン酸亜鉛皮膜が生成するためニッケルイオンを使用して前記性能を向上させる必要がある上、鉄系表面と亜鉛系表面には適用できるが、アルミニウム系表面に対しては効果がない。鉄系表面、亜鉛系表面およびアルミニウム系表面をすべて有する金属表面に対して、ニッケルイオンを含有しないリン酸亜鉛処理液を用いて、カチオン型電着塗装に適し、塗膜耐着性および耐食性に優れたリン酸亜鉛皮膜を形成する化成処理方法がないのが現状である。

【0008】そこで、本発明は、環境規制によりその使用が制限されつつあるニッケルを含有せず、鉄系表面、亜鉛系表面およびアルミニウム系表面を同時に有する金属表面に対して、同じリン酸亜鉛処理液で処理することができ、カチオン型電着塗装に適し、塗膜耐着性、耐食性、特に耐塩水性、耐スクラップ性に優れたリン酸亜鉛皮膜を形成する処理方法を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、この発明は、鉄系表面、亜鉛系表面およびアルミニウム系表面のすべてを有する金属表面を酸性リン酸亜鉛処理液に接触させて同金属表面にリン酸亜鉛皮膜を形成させる、カチオン型電着塗装のための金属表面のリン酸亜鉛処理方法であって、前記酸性リン酸亜鉛処理液がニッケルイオンを含有せず、コバルトイオン (Coイオン) 0.1~4g/l、マンガンイオン 0.1~3g/l、皮膜化成促進剤(a)、単純フッ化物をH F濃度に換算して200~500mg/l、および、錯フッ化物を単純フッ化物に対して0.01~0.5のモル比で含むことを特徴とする、カチオン型電着塗装のための金属表面のリン酸亜鉛処理方法を提供する。

【0010】この発明のリン酸亜鉛処理方法の対象となる金属表面は、鉄系表面、亜鉛系表面およびアルミニウム系表面をあわせ持つ金属表面である。この発明で用いる酸性リン酸亜鉛処理液のコバルトイオンは、0.1~4g/l、好ましくは0.3~3g/lの範囲である。コバルトイオン0.1g/l未満では、耐食性の向上効果が不十分となり、4g/lを超えると耐食性の向上効果が減少する傾向がある。マンガンイオンは、0.1~3g/lの範囲、好ましくは

4

0.3~3g/lの範囲である。マンガンイオン0.1g/l未満では、亜鉛系表面との密着性および耐塩水性向上効果が不十分となり、また、3g/lを超えても、本発明以上の効果は期待できず、経済的に不利である。

【0011】この発明で用いる酸性リン酸亜鉛処理液の単純フッ化物の濃度は、H F濃度に換算して200~500mg/lの範囲に調整される必要があり、好ましくは250~500mg/lである。単純フッ化物の濃度が200mg/l未満であると、アルミニウムイオンが水可溶性の錯フッ化物を形成するため、処理液中のアルミニウムイオン濃度が増加し、これに伴い化成不良が発生する。単純フッ化物の濃度が500mg/lを超えると、アルミニウム系表面のリン酸亜鉛皮膜にNa、Al F<sub>3</sub>成分が混在し、カチオン型電着塗装の耐塩水性が低下する。

【0012】この発明で用いる酸性リン酸亜鉛処理液の錯フッ化物の濃度は、H F換算の単純フッ化物とのモル比で

【0013】

【数1】

(錯フッ化物)

0.01 ≦ ..... ≦ 0.5

(単純フッ化物)

の範囲となるように調整される必要がある。ここでは、錯フッ化物として、アルミニウム含有の錯フッ化物は含めない。上記錯フッ化物と単純フッ化物とのモル比が0.5を超えて錯フッ化物が過剰になると、処理液に溶解したアルミニウムイオンが水可溶性の錯フッ化物を形成し、処理液中のアルミニウムイオン濃度が増加し、これに伴い化成不良が発生する。また、不溶性の錯フッ化物を形成しても、浮遊懸濁性を有するため、沈降濾別が困難となり、被処理物に付着して電着塗装不良(たとえば、膜の均一性の欠如、塗膜耐食性の劣化等)の原因になる。上記モル比が0.01未満であると、アルミニウム系表面のリン酸亜鉛皮膜にNa、Al F<sub>3</sub>成分が混在し、カチオン型電着塗装の耐塩水性が低下する。

【0014】この発明で用いる酸性リン酸亜鉛処理液の単純フッ化物のH F換算濃度は、市販のケイ素電極メーターまたはフッ素イオンメーターを使用して求められるが、ケイ素電極メーターで活性フッ素濃度を測定することにより管理するのが好ましい。ケイ素電極メーターの指示値で15~130 μAとなるように活性フッ素濃度を調整することが望ましく、より好ましくは40~100 μAの範囲である。ケイ素電極メーターは、この発明で用いるリン酸亜鉛処理液のpH範囲(酸性領域、好ましくはpH≦4)で感度が高く、活性フッ素濃度に比例して指示値が大きくなるという利点がある。前記指示値が15 μA未満であると、アルミニウム系表面に均一なリン酸亜鉛皮膜が形成されず、また、処理液中に溶解したアルミニウムイオンが水可溶性の錯フッ化物を形成するため、処理液中のアルミニウムイオン濃度が増加し、それに伴い

5

化成不良が発生する。指示値が $930\ \mu\text{A}$ を越えると、アルミニウム系表面のリン酸亜鉛皮膜に $\text{Na}$ 、 $\text{AlF}_3$ 成分が混在し、カチオン型電着塗膜の耐塩水性が低下する。前記ケイ素電極メーターは、たとえば、特公昭42-17632号公報に示されているケイ素電極メーターであるがこれに限るものではない。前記ケイ素電極メーターは、たとえば、日本ベント株式会社からサーフプログード101.Nという商品名で市販されており、容易に入手できる。ケイ素電極メーターは、一般に、被測定液に光があたらない状態で同液にp-型ケイ素電極および白金製の不活性電極を接触させ、これら両電極間に直流電源を接続し、電流値を読み取るようになっている。被測定液は静置するか、または、一定の流れとなるようにし、この状態で前記両電極間に直流電圧を印加し、定常になったときの電流値を読み取ることににより、活性フッ素濃度が求められる。

【0015】前記単純フッ化物としては、たとえば、 $\text{HF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{NaHF}_2$ 、 $\text{KHF}_2$ 、および、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{HF}$ などが用いられ、前記錯フッ化物としては、たとえば、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 、 $\text{HBF}_4$ 、および、それらの金属塩（たとえば、コバルト塩、亜鉛塩）などが用いられる。本発明で用いる酸性リン酸亜鉛処理液の主要な成分のうち、コバルトイオン、マンガニオン、単純フッ化物、および、錯フッ化物以外の成分は、たとえば、亜鉛イオン、リン酸イオン、皮膜化成促進剤(a)である。皮膜化成促進剤(a)としては、亜硝酸イオン、m-ニトロベンゼンスルホン酸イオン、過酸化水素から選ばれる少なくとも1種が用いられる。これらの好ましい濃度（この内はより好ましい濃度）は、たとえば、次の通りである。

【0016】亜鉛イオン  $0.1\sim2.0$  ( $0.3\sim1.5$ ) g/l、リン酸イオン  $5\sim40$  ( $10\sim30$ ) g/l、亜硝酸イオン  $0.01\sim0.5$  ( $0.01\sim0.4$ ) g/l、m-ニトロベンゼンスルホン酸イオン  $0.05\sim5$  ( $0.1\sim4$ ) g/l、過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  100% 濃液)  $0.5\sim10$  g/l。亜鉛イオンが $0.1\text{g/l}$ 未満では、金属表面に均一なリン酸亜鉛皮膜が生成せず、スケが多くなり、一部ブルーカラー状の皮膜が生成することがある。また、亜鉛イオン濃度が $2.0\text{g/l}$ を越えると、均一なリン酸亜鉛皮膜は生成するが、アルカリに溶解しやすい皮膜になりやすく、特にカチオン電着時にさらされるアルカリ雰囲気によって皮膜が溶解しやすくなるがある。その結果、一般に耐塩水性が低下し、特に鉄系表面の場合、耐スクヤブ性が劣化するなど、所望の性能が得られないので、カチオン電着塗装下地としては不適当である。

【0017】リン酸イオン濃度が $5\text{g/l}$ 未満では不均一皮膜を形成しやすく、また、 $40\text{g/l}$ を越えると、効果の向上が期待できず、薬品の使用量が多くなって経済的に不利である。皮膜化成促進剤(a)の濃度が前記範囲よりも低いと鉄系表面で充分な皮膜化成ができず黄錆となり

6

やすく、また、前記範囲を越えると鉄系表面にブルーカラー状の不均一皮膜を形成しやすいく。

【0018】また、本発明で用いるリン酸亜鉛処理液は、上記主成分のほかにマグネシウムイオン、カルシウムイオン、銅イオンのうちの少なくとも1種以上を特定濃度で含有させることが望ましい。マグネシウムイオンは、 $0.01\sim3\text{g/l}$ の範囲が好ましく、 $0.1\sim2.5\text{g/l}$ の範囲がより好ましい。マグネシウムイオン $0.01\text{g/l}$ 未満では、耐食性の向上効果が不充分となり、 $3\text{g/l}$ を越えると耐食性の向上効果が減少する傾向がある。カルシウムイオンは、 $0.01\sim3\text{g/l}$ の範囲が好ましく、 $0.1\sim2.5\text{g/l}$ の範囲がより好ましい。カルシウムイオン $0.01\text{g/l}$ 未満では、耐食性の向上効果が不充分となり、 $3\text{g/l}$ を越えると耐食性の向上効果が減少する傾向がある。銅イオンは、 $0.005\sim0.2\text{g/l}$ の範囲が好ましく、 $0.01\sim0.1\text{g/l}$ の範囲がより好ましい。銅イオン $0.005\text{g/l}$ 未満では、耐食性の向上効果が不充分となり、 $0.2\text{g/l}$ を越えると耐スクヤブ性は向上するが耐塩水性の向上効果が減少する傾向がある。

【0019】本発明で用いるリン酸亜鉛処理液は、硫酸イオン( $\text{SO}_4$ イオン)を含んでいることが望ましく、その場合 $\text{SO}_4$ イオンとコバルトイオンのモル比が $0.1\sim2$ の範囲であるように $\text{SO}_4$ イオンを含むことが好ましい。この比が $0.1$ 以下であると、耐スクヤブ性の改良効果が不充分となり、 $2$ を越えると耐スクヤブ性の改良効果が減少する傾向がある。

【0020】本発明で用いるリン酸亜鉛処理液は、さらに必要に応じて、皮膜化成促進剤(b)を含んでもよい。皮膜化成促進剤(b)としては、たとえば、硝酸イオン、塩素酸イオンなどである。硝酸イオンは、 $0.1\sim15\text{g/l}$ が好ましく、 $2\sim10\text{g/l}$ がより好ましい。塩素酸イオンは、 $0.05\sim2.0\text{g/l}$ が好ましく、 $0.2\sim1.5\text{g/l}$ がより好ましい。これらの成分は、単独または、2種以上組み合わせて含有されてもよい。皮膜化成促進剤(b)は、皮膜化成促進剤(a)と併用してもよく、(a)と併用しなくてもよい。

【0021】上記成分の供給源としては、たとえば、次のようなものが使用される。

〔亜鉛イオン〕 酸化亜鉛、炭酸亜鉛、硝酸亜鉛など。

〔リン酸イオン〕 リン酸、リン酸亜鉛、リン酸マンガ、リン酸コバルトなど。

〔コバルトイオン〕 硝酸コバルト、硫酸コバルト、リン酸コバルト、水酸化コバルト、塩化コバルト、フッ化コバルトなど。

〔マンガニオン〕 炭酸マンガ、硝酸マンガ、塩化マンガ、リン酸マンガ、硫酸マンガなど。

〔皮膜化成促進剤(a)〕 亜硝酸、亜硝酸ソーダ、亜硝酸アンモニウム、m-ニトロベンゼンスルホン酸ソーダ、過酸化水素など。

〔マグネシウムイオン〕 硝酸マグネシウム、硫酸マグネ

シウム、リン酸マグネシウム、フッ化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウムなど。

〔カルシウムイオン〕硝酸カルシウム、硫酸カルシウム、リン酸カルシウム、フッ化カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、塩化カルシウムなど。

〔銅イオン〕硝酸銅、塩化銅、硫酸銅など。

〔皮膜化成促進剤 (b)〕塩素酸ソーダ、塩素酸アンモニウム、硝酸、硝酸ソーダ、硝酸アンモニウム、硝酸亜鉛、硝酸マンガノ、硝酸コバルト、硝酸カルシウム、硝酸マグネシウム、硝酸銅など。

〔硫酸イオン〕硫酸、上記硫酸金属塩など。

【0022】本発明のリン酸亜鉛処理方法を実施するときの処理液の温度は20～70℃が好ましく、35～60℃がより好ましい。この範囲よりも低いと皮膜化成性が悪く、長時間の処理を要することになる。また、この範囲よりも高いと皮膜化成促進剤の分解および沈殿発生などで処理液のバランスがぐずれやすく、良好な皮膜が得られにくい。

【0023】リン酸亜鉛処理液による処理時間は15秒以上が好ましく、30～120秒間がより好ましい。15秒未満だと、所望結晶を有する皮膜が十分に形成されないことがある。なお、自動車ボディのように複雑な形状を有する品物を処理する場合には、実用上浸漬処理とスプレー

\*一処理を組み合わせることが好ましく、その場合、たとえば、先ず15秒以上、好ましくは30～120秒間浸漬処理し、ついで2秒間以上、このましくは5～45秒間スプレー処理すればよい。なお、浸漬処理時に付着したスラッジを洗い落とすには、スプレー処理は可能な限り長時間であることが好ましい。従って、この発明のリン酸亜鉛処理方法は、浸漬処理、スプレー処理およびそれらの組み合わせの処理態様も包含されるのである。

【0024】

10 【作用】コバルトイオン0.1～4g/l、マンガニオン0.1～3g/l、皮膜化成促進剤(a)、単純フッ化物をH<sub>2</sub>F濃度に換算して200～500mg/l、および、錯フッ化物を単純フッ化物に対して0.01～0.5のモル比で含んでいる酸性リン酸亜鉛処理液に鉄系表面、亜鉛系表面およびアルミニウム系表面を同時に有する金属表面を接触させて同金属表面にリン酸亜鉛皮膜を形成させると、該処理液がニッケルイオンを含有していなくても、カチオン型電着塗装後の密着性および耐食性に優れた化成処理が可能になる。

【0025】

20 【実施例】以下に、この発明の具体的な実施例および比較例を示すが、この発明は下記実施例に限定されない。

(実施例1～9および比較例1～7)

(1) 処理対象金属および処理面積比率

- |                                       |      |
|---------------------------------------|------|
| (A) 冷延鋼板 (鉄系金属表面)                     | …20% |
| (B) 合金化溶融亜鉛メッキ鋼板 (亜鉛系金属表面)            | …50% |
| (C) 75%にAl合金板 (Al/Mg合金系: 75%にAl系金属表面) | …30% |

合計面積 0.07m<sup>2</sup>/面

【0026】

(2) 酸性リン酸亜鉛処理液

表1および2に示す組成を有するものを使用した。なお、処理液容量は5リットルであった。

30 【表1】

		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
リン	Zn イオン (g/l)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
酸	Pb イオン (g/l)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	
亜	Co イオン (g/l)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	2.0	
亜	Mn イオン (g/l)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
鉛	Ni イオン (g/l)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
処理	Mg イオン (g/l)	—	—	0.6	—	—	—	—	—	—	
液	Ca イオン (g/l)	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—	
の	Cu イオン (g/l)	—	—	—	—	0.01	—	—	—	—	
主	SO <sub>4</sub> イオン (g/l)	—	—	—	—	—	2.0	—	—	—	
要	HF	* 300	250	* 500	300	300	300	300	300	300	
組	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (mg/l)	500	800	200	500	500	500	500	500	500	
成	NH <sub>3</sub> イオン (g/l)	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	
	NH <sub>3</sub> イオン (g/l)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	
	全濃度 (g/l)	19.8	20.6	19.5	21.5	20.7	19.9	23.8	19.4	21.0	
	当量濃度 (g/l)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	
	錯フッ化物 単純フッ化物 (モル比)	0.23	0.44	0.06	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	

(注1) \*は、NH<sub>4</sub>HF<sub>6</sub>を以て換算した濃度である。NH<sub>4</sub>HF<sub>6</sub>：実施例1…430mg/l、実施例3…710mg/l

(注2) 実施例7は、SO<sub>4</sub> イオン：Coイオン=1.23：1である。

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
リン酸亜鉛処理液の主成分	Zn イオン (g/l)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	PO <sub>4</sub> イオン (g/l)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	Co イオン (g/l)	1.0	1.0	1.0	1.0	—	0.6	—
	Mn イオン (g/l)	0.6	0.6	0.6	—	0.6	0.6	0.6
	Ni イオン (g/l)	—	—	—	—	—	—	1.0
	Mg イオン (g/l)	—	—	—	—	—	0.2	—
	Ca イオン (g/l)	—	—	—	—	—	0.3	—
	Cu イオン (g/l)	—	—	—	—	—	—	—
	SO <sub>4</sub> イオン (g/l)	—	—	—	—	—	—	—
	HF (mg/l)	—	300	600	300	300	—	300
組成成分	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (mg/l)	600	1500	500	500	500	—	500
	NO <sub>2</sub> イオン (g/l)	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
	NO <sub>3</sub> イオン (g/l)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	全酸度 (ポイント)	19.8	21.3	19.9	19.2	18.8	19.9	20.0
遊離酸度 (ポイント)		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
錯フッ化物 (モル比)		—	0.69	0.11	0.23	0.23	—	0.23
単純フッ化物		—	—	—	—	—	—	—

## 【0028】(3) 処理工程

上記3種の金属表面を (a) 脱脂→(b) 水洗→(c) 表面調整→(d) 化成 (ディップ処理)→(e) 水洗→(f) 純水洗→(g) 乾燥→(h) 塗装の工程に従って処理し、塗装金属板を得た。なお、(d) 化成に於いて、初期 (第1回目のリン酸亜鉛処理時) と経時 (150 回目リン酸亜鉛処理時) の皮膜化成性、平衡アルミニウムイオン濃度、ならびに、アルミニウムイオン含有スラッジの性状を調べた。その結果を表3および4に示した。

## 【0029】(皮膜化成性の評価)

◎…均一で微細結晶性のリン酸亜鉛皮膜が形成された。

○…均一なリン酸亜鉛皮膜が形成された。

×…均一性に欠ける皮膜 (Na<sub>2</sub>AlF<sub>6</sub> が混在する場合も含む) もしくは全く皮膜が形成されなかった。

【0030】(アルミニウムイオン含有スラッジの性状の評価)

◎… 沈降性

○… 沈降性

×… 浮遊懸濁性

【0031】

【表3】

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
フッ化物濃度の管理	単純フッ化物 (mg/l)	300	250	500	300	300	300	300	300	300
	錯フッ化物 (mg/l)	500	800	200	500	500	500	500	500	500
	錯み化合物 単純み化合物 (モル比)	0.23	0.44	0.06	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
	酸素電極メータ指示値 ( $\mu A$ )	35	20	130	35	35	35	35	35	35
初期皮膜化成性	アルミニウム	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	鉄・亜鉛	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
経時皮膜化成性	アルミニウム	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	鉄・亜鉛	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
平衡Al濃度 (mg/l)		25	35	15	25	25	30	30	25	25
Al含有スラッジの性状		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0032】

【表4】

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
フッ化物濃度の管理	単純フッ化物 (mg/l)	—	300	600	300	300	—	300
	錯フッ化物 (mg/l)	500	1500	500	500	500	—	500
	錯フッ化物 単純フッ化物 (モル比)	—	0.69	0.11	0.23	0.23	—	0.23
	イオン電極メータ指示値 [μA]	—	35	180	35	35	—	35
初期皮膜 化成性	アルミニウム	◎	◎	×	◎	◎	×	◎
	鉄・亜鉛	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
経時皮膜 化成性	アルミニウム	×	×	×	◎	◎	×	◎
	鉄・亜鉛	×	○	○	◎	◎	×	◎
平衡A1濃度 (mg/l)		300<	150<	10	30	30	10	25
A1含有スラッジの性状		×	×	◎	◎	◎	×	◎

## 【0033】(4) 処理条件

## (a) 脱脂

アルカリ性脱脂剤（日本ベイント株式会社製「サーフクリナーSD250」）を2重量%濃度で使用し、40℃で2分間浸漬処理した。このときの浴管理は、アルカリ度（ブロムフェノールブルーを指示薬として、10mlの浴の中和に要する0.1N-HClのml数）を初期値に維持することにより行った。補給用薬剤は、サーフクリナーSD250を使用した。

## 【0034】(b) 水洗

水道水を使用し、水圧によるスプレー洗浄処理をした。

## (c) 表面調整

表面調整剤（日本ベイント株式会社製「サーフファイン5N-5」）を0.1重量%濃度で使用し、室温で15秒間浸漬処理した。浴管理は、サーフファイン5N-5を補給してアルカリ度を維持することにより行った。

## 【0035】(d) 化成（ディップ処理）

上記リン酸亜鉛処理液を使用し、40℃で2分間浸漬処理した。浴管理は、上記リン酸亜鉛処理液における各イオン組成の濃度および遊離酸度（10mlの浴のpHが3.6になるまでに要する0.1N-NaOHのml数）を初期値に維持することにより行った。補給用薬剤は、Znイオン、PO<sub>4</sub>イオン、CO<sub>3</sub>イオン、Mnイオン、錯フッ化物イオンおよびNO<sub>3</sub>イオンの各濃度を維持するた

めにそれぞれ亜鉛、リン酸、硝酸コバルト、炭酸マンガ、塩化水素酸および硝酸を含有する補給用濃液Aを、単純フッ化物のHF換算濃度を、ケイ素電極メータを使用して活性フッ素濃度により制御するために酸性フッ化ソーダ（NaHF<sub>2</sub>）を含有する補給剤Cを使用した。

## 【0036】(e) 水洗

水道水を使用し、室温で15秒間水洗した。

## (f) 純水洗

イオン交換水を使用し、室温で15秒間浸漬処理した。

## (g) 乾燥

100℃で10分間乾燥した。

## 【0037】(h) 塗装

日本ベイント株式会社製のカチオン型電着塗料「パワートップU-1000」を用いて常法に従ってカチオン電着塗装し（膜厚30μm）、その上に、日本ベイント株式会社製のメラミンアルキッド系中塗り塗料を常法に従って塗装して膜厚30μmの中塗り塗膜を形成し、その上に、日本ベイント株式会社製のメラミンアルキッド系上塗り塗料を常法に従って塗装して膜厚40μmの中塗り塗膜を形成した。

【0038】150回目にリン酸亜鉛処理した金属板について、上記塗装を施した後、塗装品質を調べ、下記に

より評価した結果を表5および6に示した。なお、各試験方法は以下に示す。

(A) 耐塩水性

電着塗装板に鋭利なカッターで下地の金属表面に達するカットを入れ、5%、55℃の食塩水中に480時間浸漬した後カット部に粘着テープを貼着した後剥離し、最大剥離巾(カット部両側: mm)を測定する。

【0039】(B) 耐水二次密着性

電着、中上塗りを実施した3コートの塗装板を50℃の脱イオン水に20日間浸漬した後、これに1mm間隔のゴパン目(100個)を鋭利なカッターで下地の金属表面に達するよう形成し、その各面に粘着テープを貼着した後\*

\* これらを剥離して、塗装板に残っているゴパン目塗膜の数を数える。

【0040】(C) 耐スキャブ性

電着、中上塗りを実施した3コートの塗装板に鋭利なカッターで下地の金属表面に達するカットを入れ、次いでこの塗装板を5%塩水噴霧試験(UIS-Z-2371、2分間)→乾燥(60℃、58分間)→湿潤試験(95%RH、50℃、3時間)を1サイクルとして200サイクルの腐食試験に付した。試験後の塗面の塗膜異常(糸錆、フクレなど)の最大巾(カット部からの片巾: mm)を調べた。

【0041】

【表5】

試験項目	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
耐塩水性 (mm)	0.5	1.0	0.5	0.5	1.0	0.5	0.3	0.5	0.5
耐水二次密着性	100	100	100	100	100	100	100	100	100
耐スキャブ性 (mm)	7.0	7.0	7.5	6.5	7.0	5.0	5.0	7.0	6.0
耐塩水性 (mm)	2.5	2.0	2.0	2.0	2.5	2.5	2.0	3.0	2.5
耐水二次密着性	100	100	100	100	100	100	100	100	100
耐スキャブ性 (mm)	1.0	1.5	1.0	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
耐塩水性 (mm)	2.5	2.5	2.0	1.5	1.5	2.5	0.5	2.5	2.5
耐水二次密着性	100	100	100	100	100	100	100	100	100
耐スキャブ性 (mm)	1.5	2.0	1.5	1.5	1.5	2.5	1.0	2.0	1.0

素材	試験項目	比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
冷延銅板	耐塩水性 (mm)	15.0	3.0	1.0	2.0	2.0	1.0	1.0
	耐水二次密着性	30	100	100	100	100	100	100
	耐スキャブ性(mm)	20.0	9.0	8.0	11.0	16.0	8.0	8.0
合金化亜鉛亜鉛メッキ銅板	耐塩水性 (mm)	5.0	3.5	2.5	4.0	3.5	2.5	2.5
	耐水二次密着性	60	100	100	40	100	100	100
	耐スキャブ性(mm)	3.0	2.5	1.5	5.0	4.0	1.5	1.5
アルミニウム合金板	耐塩水性 (mm)	4.0	3.5	8.0	5.5	7.0	7.0	3.0
	耐水二次密着性	80	90	60	40	100	65	100
	耐スキャブ性(mm)	9.0	9.5	6.0	5.5	8.0	6.0	3.0

【0043】表1～6にみるように、実施例ではニッケルイオンを含まない酸性リン酸亜鉛処理液を用いた化成処理により鉄系、亜鉛系およびアルミニウム系表面のすべてに対して極めて良好な密着性と耐食性が付与され、しかも、化成性も連続的に良好な状態に保たれた。比較例1では単純フッ化物を含まない処理液を用いたので処理液中にアルミニウムイオンが蓄積して化成不良を起こし、鉄系、亜鉛系およびアルミニウム系表面すべてを有する金属表面に対して継続的に化成処理を行えないことを示している。

【0044】比較例2では錯フッ化物と単純フッ化物のモル比が上記特定の範囲を超えている処理液を用いたので比較例1と同様の結果を招いた。比較例3では単純フッ化物濃度が高すぎたため、アルミニウム系表面に対する化成性が特に悪く、該表面における密着性と耐食性が悪かった。比較例4ではマンガンイオンを用いなかったのでは鉄系表面の耐スキャブ性が悪く、亜鉛系およびアル

ミニウム系表面における密着性と耐食性の両方が悪かった。

【0045】比較例5は、従来のリン酸亜鉛処理液からニッケルイオンを除いた場合に相当するが、コバルトイオンを用いていないので鉄系、亜鉛系およびアルミニウム系表面の耐食性が劣っていた。比較例6では単純フッ化物と錯フッ化物を用いなかったため、アルミニウム系表面に対する化成性が特に悪く、該表面における密着性と耐食性が悪かった。

【0046】

【発明の効果】この発明によれば、環境規制により使用が制限されつつあるニッケルを含有せず、鉄系表面、亜鉛系表面およびアルミニウム系表面を同時に有する金属表面に対して、同じリン酸亜鉛処理液で処理することができ、カチオン型電着塗装に適し、塗膜密着性、耐食性、特に耐塩水性、耐スキャブ性に優れたリン酸亜鉛皮膜を形成することができる。